

2/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008434181

WPI Acc No: 1990-321181/199043

Mixed metal oxide powder prodn. - by freeze-drying mixt. of metal salt soln. and reaction medium

Patent Assignee: AKAD WISSENSCHAFTEN DDR (DEAK)

Inventor: HAASE I; REETZ I; REETZ T

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DD 279010	A	19900523	DD 324269	A	19881228	199043 B

Priority Applications (No Type Date): DD 324269 A 19881228

Abstract (Basic): DD 279010 A

In the prodn. of a mixed metal oxide powder by freeze-drying a metal salt soln. to obtain a solid mixt. which is then calcined, the novelty is that the metal salt soln. is combined with a reaction medium, cooled to below -30 deg.C at more than 10C/sec before or during the initial stages of crystal growth, and then further processed conventionally.

The reaction medium may be a liq. precipitant contg. nitrogen bases or may be a gaseous precipitant contg. CO2 and/or NH3 in which the metal salt soln. is atomised.

USE/ADVANTAGE - The process is used to produce finely dispersed mixed oxide powders, e.g. for pigments, catalysts, and ceramic powders, and esp. powder mixts. of oxides with very different chemical properties, eg for prodn. of high temp. superconductors or zinc oxide varistors, homogeneous finely dispersed oxide powder mixts. are produced.

Dwg.0/0

Derwent Class: E37; J04; L02

International Patent Class (Additional): C01G-001/02

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) DD (11) 279 010 A1

4(51) C 01 G 1/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 G / 324 269 4 (22) 28.12.88 (44) 23.05.90

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Muschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72) Reetz, Teja, Prof.; Haase, Ingrid, Dr.-Ing.; Reetz, Ivo, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Metallmischoxidpulvern

(55) Verfahren; Metallmischoxidpulver, feindispers; keramische Pulver; beliebige Zusammensetzung; gleichmäßige Verteilung; Gefriertrocknung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feindisperser Mischoxidpulver, wie sie bei der Erzeugung von Farbpigmenten, Katalysatoren und keramischen Pulvern benötigt werden. Das Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens mit dem feindisperse, mehrkomponentige keramische Oxidpulver beliebiger vorgegebener Zusammensetzung und gleichmäßiger Verteilung der Komponenten ineinander hergestellt werden können. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem aus beliebigen Metallsalzlösungen – d. h. auch aus chemisch sich sehr unterschiedlich verhaltender Komponenten – durch Gefriertrocknung ohne Substanzverlust ein Feststoffgemisch gewonnen werden kann, welches nach dem Calcinieren ein Oxidpulvergemisch hoher Dispersität und Homogenität liefert. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Metallsalzlösung mit einem Reaktionsmedium vereinigt wird und noch bevor das Kristallwachstum eingesetzt hat, oder sich erst in Anfangsstadium befindet mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 10 K/s auf eine Temperatur unter -30°C abgekühlt und in an sich bekannter Weise weiterbehandelt wird.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Metallmischoxidpulvern aus einer Lösung von Metallsalzen, bei dem durch Gefriertrocknung ein Feststoffgemisch gewonnen und anschließend calciniert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Metallsalzlösung mit einem Reaktionsmedium vereinigt wird und noch bevor das Kristallwachstum eingesetzt hat oder sich erst im Anfangsstadium befindet mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 10K/s auf eine Temperatur unter -30°C abgekühlt und in an sich bekannter Weise weiterbehandelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsmedium ein Fällmedium ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fällmedium flüssig ist und Stickstoffbasen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1 u. 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Fällmedium gasförmig ist und Kohlendioxid und/oder Ammoniak enthält und daß die Metallsalzlösung darin zerstäubt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsmedium und/oder die Metallsalzlösung neben den Verbindungen, die an der Bildung schwerlöslicher Fällprodukte beteiligt sind, weitere Metallverbindungen in Form gelöster Salze, stabiler Komplexe oder Kolloide bis zu einem Stoffmengenanteil von 50 % bezogen auf die vereinigte Mischung von Metallsalzlösung und Reaktionsmedium enthalten, die nicht mit dem Reaktionsmedium reagieren.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Reaktionsmedium eine Metallkomplexverbindung in homogener Lösung enthält, deren Komplex bei Vereinigung mit der Metallsalzlösung zerfällt unter Bildung freier Komplexliganden und einer unlöslichen Metallverbindung und wobei die freigesetzten Komplexliganden mit Kationen aus der Metallsalzlösung zu weiteren unlöslichen Verbindungen reagieren.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das flüssige Reaktionsmedium eine Molalität zwischen 0,1 und 1 mol/kg Metallkationen aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Molalität der Metallsalzlösung ebenfalls zwischen 0,1 und 1 mol/kg liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feindisperser Mischoxidpulver, wie sie bei der Erzeugung von Farbpigmenten, Katalysatoren und keramischen Pulvern benötigt werden. Insbesondere ist die Erfindung dort einsetzbar, wo Oxidpulvermischungen aus Komponenten hergestellt werden sollen, die sich in ihrem chemischen Verhalten stark unterscheiden, wie dies beispielsweise bei den heute bekannten Materialien für Hochtemperatursupraleiter oder für Zinkoxidvaristoren der Fall ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Für die Herstellung feindisperser Oxidpulver sind eine Vielzahl von Verfahren entwickelt worden. Die wachsenden Anforderungen an die Struktur der aus den Pulvern hergestellten Erzeugnisse verlangen jedoch eine ständige Weiterentwicklung der Methoden zur Pulverpräparation. Pulverherstellungsverfahren, ausgehend von wäßrigen Metallsalzlösungen, nehmen sowohl in der Forschung als auch bereits im industriellen Maßstab einen bevorzugten Platz ein. Die Kombination dieser Verfahren mit der Gefriertrocknung liefert dabei eine Möglichkeit, feindisperse und homogene Pulver zu erzeugen. Dabei werden zwei Verfahrensvarianten unter Einbeziehung der Gefriertrocknung praktiziert: Am häufigsten wird eine homogene Lösung aus einem oder mehreren Salzen eingefroren und getrocknet. Das Trocknungsprodukt ist chemisch gesehen wiederum das Ausgangssalz bzw. bei mehreren Komponenten eine weitgehend homogene Mischung der Ausgangssalze jedoch mit anderen granulometrischen und morphologischen Eigenschaften. Erfolgt nun die Umwandlung des trockenen Salzes beim Calcinieren pseudomorph, so übertragen sich die besonderen Eigenschaften des Salzpulvers auf das Oxid. Auf diese Weise gelingt es, feindisperse, katalytisch aktive und sinterfähige Oxidpulver zu gewinnen. Die Methode ist jedoch nur bei den Ausgangssalzen anwendbar, die löslich sind und beim Calcinieren nicht schmelzen. Durch diese beiden Bedingungen wird die Zahl der möglichen Salze sehr stark eingeschränkt. Vorzugsweise werden lösliche Sulfate eingesetzt, die allerdings hohe Zersetzungstemperaturen benötigen. Es ist jedoch auch schon vorgeschlagen worden, statt der einfachen Salze lösliche Komplexe, die aus einem unlöslichen Salz und einem anorganischen Komplexbildner bestehen, einzusetzen. Damit ist es in vielen Fällen möglich, mit den für die Calcination geeigneten aber wegen ihrer im allgemeinen schlechten Löslichkeit direkt nicht einsetzbaren Carbonaten oder Oxalaten zu arbeiten. Neben der relativ niedrigen Calcinationstemperatur liegt der Vorteil beim Einsatz von Carbonaten und Oxalaten darin, daß das Carbonat- bzw. Oxalatanion bei der thermischen Umsetzung rückstandslos in gasförmige Produkte unter Zurücklassen des Metalloxids zerfällt. Die Bildung löslicher anorganischer Komplexe ist jedoch nicht für alle Materialien gegeben. So sind Alkali-Erdalkali-, Al- oder Titankationen enthaltene Versätze auf diese Weise nicht herstellbar.

Die zweite Variante der Pulverherstellung unter Einbeziehung der Gefriertrocknung besteht in der Fällung eines schwerlöslichen Produktes, Trennung des Fällproduktes von der Mutterlauge und gegebenenfalls Auswaschen von Fremdsalzen sowie in dem Einfrieren und Trocknen des feuchten Fällproduktes. In diesem Falle kann von beliebigen löslichen Ausgangssalzen ausgegangen werden. Diese Variante ist besonders vorteilhaft in Verbindung mit Hydroxidfällungen einsetzbar, da die Hydroxide im allgemeinen zunächst amorph ausfallen und somit eine homogene Verteilung verschiedener Komponenten fördern und durch ihr hohes Adsorptionsvermögen auch lösliche Komponenten in gewissem Umfang mitfällen. So ist z. B. bekannt, daß unter bestimmten Bedingungen Kobaltdihydroxid gemeinsam mit Aluminiumhydroxid durch Ammoniaklösung quantitativ fällbar ist und ein homogenes Produkt liefert, welches beim Calcinieren ohne Zwischenstufen in den Cobaltspinel übergeht.

Allerdings sind durch Hydroxidfällungen alkalihaltige und eingeschränkt auch erdalkalihaltige Fällprodukte vorgegebener Zusammensetzung nicht zu erzielen.

Die Hydroxidfällung erfordert eine Erhöhung des pH-Wertes der Metallalzlösung durch Zugabe einer Base. Hierzu können Alkalilaugen oder Alkalisalze schwacher Säuren eingesetzt werden. In diesen Fällen ist jedoch immer mit einer Verunreinigung des Hydroxidniederschlags durch das Alkaliion im Bereich von einigen Zehnteln bis zu einigen Prozent zu rechnen. Günstiger ist daher der Einsatz von Stickstoffbasen, wegen der schnellen thermischen Verflüchtigung im einfachsten Falle von Ammoniaklösung als Fällmittel. Leider neigen jedoch viele Metallionen zur Bildung stabiler löslicher Komplexe mit diesen Stickstoffbasen. Auch reicht die Basizität der Stickstoffbasen nicht aus, um Erdalkalihydroxide zu fällen. Statt der reinen Stickstoffbasen kann auch ein Gemisch dieser Basen mit den Ammoniumsalzen der Oxal- oder Kohlensäure eingesetzt werden. Schwierigkeiten treten bei mehrkomponentigen Ausgangslösungen auf, wenn durch das Fällmittel nicht alle Komponenten gleichzeitig oder vollständig ausgeschieden oder adsorbiert werden. Dabei treten unerwünschte Entmischungserscheinungen oder die Abreicherung einzelner Komponenten auf. Dies ist besonders dann der Fall, wenn chemisch sehr unterschiedliche Komponenten in der Ausgangslösung enthalten sind. Insbesondere bei kristallinen Fällprodukten, etwa bei der Fällung schwerlöslicher Carbonate oder Oxalate können sich selbst bei gleichzeitiger Fällung die einzelnen Komponenten als diskrete Teilchen abscheiden. Je größer diese diskreten Teilchen sind, um so inhomogener ist die Verteilung.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens mit dem feindisperse, mehrkomponentige keramische Oxidpulver beliebiger vorgegebener Zusammensetzung und gleichmäßiger Verteilung der Komponenten ineinander hergestellt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem aus beliebigen Metallsalzlösungen – d. h. auch aus chemisch sich sehr unterschiedlich verhaltenden Komponenten – durch Gefriertrocknung ohne Substanzverlust ein Feststoffgemisch gewonnen werden kann, welches nach dem Calcinieren ein Oxidpulvergemisch hoher Dispersität und Homogenität liefert.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Metallsalzlösung mit einem Reaktionsmedium vereinigt wird und noch bevor das Kristallwachstum eingesetzt hat, oder sich erst im Anfangsstadium befindet mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als 10 K/s auf eine Temperatur unter -30°C abgekühlt und in an sich bekannter Weise weiterbehandelt wird.

Das Reaktionsmedium kann sowohl flüssig als auch gasförmig sein. Bei einem flüssigen Reaktionsmedium handelt es sich im einfachsten Falle um ein Fallmedium, z. B. eine Lösung von Ammoniumsalzen der Kohlensäure oder Oxalsäure bzw. einer Mischung dieser Säuren.

Statt der Ammoniumsalze können auch die Salze anderer Stickstoffbasen oder – falls Alkaliionen im Endprodukt akzeptiert werden können – die Alkalicarbonate oder -oxalate enthalten sein. Das flüssige Reaktionsmedium kann darüber hinaus den Anteil der Metallkationen in Form einfacher Salze, kolloider Lösungen oder komplexer Verbindungen enthalten, die mit Oxalat- oder Carbonationen und Stickstoffbasen keinen Niederschlag ergeben. So können beispielsweise Antimon, Wismut oder Zink als Oxalatokomplex in einem oxalatenthaltenden, Zirkonium oder Thorium als Carbonatokomplex in einem karbonatenthaltenden, Kupfer, Silber oder Nickel in einem ammoniakalkalischen Reaktionsmedium gelöst sein. Die Molalität des flüssigen Reaktionsmediums an Oxalat- und/oder Carbonationen ist zweckmäßigerweise zwischen 0,1 und 1 mol/l einzustellen.

Die Konzentration der Stickstoffbase ist so zu wählen, daß nach Vereinigung der Metallsalzlösung mit dem flüssigen Reaktionsmedium und Gleichgewichtseinstellung in der Mischung ein pH-Wert zwischen 5 und 10 resultiert.

Als gasförmiges Reaktionsmedium wird Kohlendioxid und Ammoniak verwendet. Dabei können beide Gase getrennt oder als Mischung mit der Metallsalzlösung vereinigt werden. Für das erfindungsgemäße Verfahren entscheidend ist, daß nach Zusammenführen der Metallsalzlösung mit dem Reaktionsmedium ohne die Einstellung der Reaktions- und Lösungsgleichgewichte sowie den Konzentrationsausgleich abzuwarten sofort eingefroren wird.

Die Metallsalzlösung kann beliebige Kationen enthalten. Dabei sollten jedoch mehr als die Hälfte der Kationen mit dem Reaktionsmedium schwerlösliche Oxalat- oder Karbonat- und/oder Hydroxidverbindungen liefern wie Salze der 2. und 3. Hauptgruppe, der schweren Elemente der 4. Hauptgruppe sowie Salze der Nebengruppen des Periodensystems. Die Lösung kann aber auch Stoffe enthalten, die mit Oxalat- oder Carbonationen und Stickstoffbasen keinen Niederschlag ergeben wie Salze der Alkalimetalle, kolloide Substanzen oder stabile lösliche Komplexverbindungen.

Die Forderung, daß mehr als die Hälfte der Kationen schwerlösliche aber thermisch leicht zersetzliche Verbindungen bilden soll, schränkt das Verfahren im Hinblick auf die bekannten Funktionskeramiken nicht ein. Die Forderung stellt eine Vorsichtsmaßnahme dar, um bei möglichem Aufschmelzen kolloider Substanzen, stabiler Komplexverbindungen oder Alkalisalze während des späteren Calcinationsprozesses die sich bildende Schmelze ohne Verlust der Pulverdispersität zu binden.

Als Anionen kann die Salzlösung unter Berücksichtigung der Löslichkeiten der Komponenten vorzugsweise alle diejenigen enthalten, die thermisch rückstandslos zersetzt werden können wie Nitrat-, Halogenid-, Formiat-, Acetat-, Citrat-Sulfat-Anionen. Die Molalität der Salzlösung ist vorteilhaft zwischen 0,1 und mol/kg an Metallkationen zu wählen.

Beim Zusammenführen der Lösungen tritt aufgrund der hohen Übersättigung eine hohe Keimbildungsrate auf. Diese Keime wachsen zu Kristalliten unter Aufzehrung der in der Lösung vorhandenen Metallkationen sowie durch Auflösung und Wiederabscheidung thermodynamisch weniger stabiler Keime bzw. Kristallite. Der Vorgang kommt zur Ruhe, wenn die Übersättigung der Lösung abgebaut ist und sich Kristallite mit einer der thermodynamisch berechneten nahekommenden Größe abgeschieden haben. Dieser Ablauf findet statt bei dem bekannten Fällprozeß zur Herstellung feindisperser Pulver.

Erfindungsgemäß wird aber der Prozeß schon im Anfangsstadium durch Einfrieren unterbrochen, wo das Kristallitwachstum noch nicht einsetzt oder gerade erst im Gange ist. Der Fortschritt des Kristallwachstumsprozesses kann in den überwiegenden Fällen durch den Viskositätsverlauf der mit dem Reaktionsmedium vereinigten Salzlösung beschrieben werden. Nach einer kurzen Inkubationsphase nimmt die Viskosität der Lösung durch die Bildung einer Vielzahl von Keimen und Kristalliten deutlich zu. Mit fortschreitendem Kristallwachstum und damit einhergehender Verminderung der Zahl der Feststoffteilchen nimmt die Viskosität der Lösung wieder ab. Das Fixieren des Zustandes der Lösung durch Einfrieren sollte erfindungsgemäß erfolgen, bevor sich ein deutlicher Viskositätsabfall bemerkbar macht.

In der praktischen Ausführung wird der Abbruch der Keimbildungsreaktion bzw. des Kristallwachstums beispielsweise dadurch erreicht, daß die Metallsalzlösung und das flüssige Reaktionsmedium mit jeweils einer Dosierpumpe zu einem Punkt zusammengeführt und von dort unmittelbar in ein Kühlbad eingeleitet werden. Als Kühlbad können vorzugsweise flüssiger Stickstoff oder tiefgekühlte Kohlenwasserstoffe, insbesondere fluoridierte Kohlenwasserstoffe, eingesetzt werden. Die Masseströme sind so einzustellen, daß die Proportionen zwischen den Kationen, zwischen Kationen und Carbonat- bzw. Oxalationen sowie der pH-Wert der Mischung auf vorgegebenen Werten gehalten werden.

Im Falle eines gasförmigen Reaktionsmediums kann die Metallsalzlösung vorteilhaft mit dem Reaktionsgas oder einem Reaktionsgas-Luft-Gemisch in das Kühlbad eingesprüht werden. Ammoniak als Stickstoffbase kann in diesem Falle dem Kohlendioxid vor Eintritt in die Sprühdüse zugemischt werden, ohne daß es zur Bildung fester Ammoniumkarbonatpartikel kommt. Die Menge an Kohlendioxid ist so zu wählen, daß mindestens die doppelte der stöchiometrischen Menge eingesetzt wird, die zum vollständigen Umsatz der Metallkomponenten zu Carbonaten notwendig wäre.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß nicht wie bei üblichen mit fest-flüssig Trennung verbundenen Fällungs- und Kristallisationsprozessen durch unterschiedliche Löslichkeiten Stoffverluste an einzelnen Komponenten auftreten können. Als Nachteil des Verfahrens ist jedoch zu erwarten, daß wegen der fehlenden Homogenisierung von Metallsalzlösung und Reaktionsmedium und der mehr oder weniger großen Nichteinstellung der Gleichgewichte keine homogene Verteilung der Metallkomponenten im eingefrorenen Gut auftreten kann. Überraschenderweise wird eine solche nachteilige Wirkung auf die Eigenschaften des Trockengutes bzw. des calcinierten Oxides nicht beobachtet. Es ist zu vermuten, daß auch im eingefrorenen Zustand die Einstellung der Reaktionsgleichgewichte und der Ausgleich grober Konzentrationsunterschiede in Mikrobereichen abläuft. Zum anderen könnte der Abbruch des Kristallwachstums der Fällprodukte durch das unmittelbare Zusammenführen der Reaktionspartner folgende Einfrieren zu einem sehr feinkristallinen Material führen, dessen Homogenisierung im getrockneten oder calcinierten Zustand erleichtert ist. Bei Einsatz von Anionenkomplexen als Reaktionsmedium könnte zudem zur Homogenisierung beitragen, daß die Fällung von Komponenten aus der Metallsalzlösung nur dort auftreten kann, wo auch der Komplex zu einer unlöslichen Carbonat- und Oxalatverbindung umgewandelt wird.

Je kürzer die Zeit zwischen Zusammenführung der Metallsalzlösung und des Reaktionsmediums ist, um so gleichmäßiger ist auch die Verteilung der in der Mischung einfach oder komplex löslichen Komponenten. Entscheidend hierfür ist, daß innerhalb der vereinigten Partner noch keine Segregation des sich bildenden Feststoffes auftritt.

Ein Sonderfall ist hierbei, wenn der Einfriervorgang noch während der Inkubationsphase des Keimbildungsprozesses der Fällprodukte stattfindet. In diesem Falle wird eine klare, homogene jedoch thermodynamische instabile Lösung eingefroren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Der Aufschlammung von 116,5 g Bi_2O_3 in 1 l Wasser werden 250 g Oxalsäure-Dihydrat zugesetzt und mit 25%iger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 5,5 eingestellt. Nach 2stündigem Kochen entsteht eine klare Lösung, die Bismut als komplexes $[\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{(2n-3)-}$ -Ion enthält.

Eine zweite Lösung wird bereitet durch Auflösen von 59,04 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 105,8 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und 124,85 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 1,5 l Wasser. Beide Lösungen werden mit Wasser auf ein Volumen von je 2 l aufgefüllt. Mittels zweier, auf einen Förderstrom von je $1,0 \text{ ml s}^{-1}$ eingestellten Dosierpumpen werden nun beide Flüssigkeiten über Schlauchverbindungen in ein Y-Stück befördert, dessen Auslauf unmittelbar über einem gerührten Bad aus flüssigem Stickstoff angebracht ist. Die Zeit zwischen Zusammenfließen beider Lösungen und Eintrag in das Stickstoffbad liegt bei etwa 1 s.

Schon beim Zusammentreffen der Lösung tritt eine Fällung blaßblauer bis grünlicher Färbung auf. Farbschlieren innerhalb des Flüssigkeitsstranges deuten auf Konzentrationsunterschiede in der Suspension hin.

Nach dem Einfrieren der gesamten Lösungsmenge wird das gefrorene Gut im Gefriertrockner bei einer Eistemperatur von -40°C bis -35°C und einer oberen Guttemperatur von $+50^\circ\text{C}$ getrocknet.

Das Trockenprodukt wird anschließend bei 600°C , 2 h an Luft zum Oxidgemisch calciniert. Wird dieses Gemisch verdichtet und bei 825°C , 2 h gegläht, wird ein Keramikkörper erhalten, der bei Temperaturen um 100 K in den supraleitenden Zustand übergeht.

Beispiel 2

Eine Lösung aus 234 g Zinkacetat, 2,5 g Nickelchlorid, 3,8 g Manganchlorid, 3,0 g Kobaltnitrat und 1,5 g kolloidalem Titanoxid mit einem Volumen von 2,0 l wird mit einer Pumpe bei einem Massestrom von 4 l/h in eine Sprühdüse gefördert. Als Sprühgas wird ein Gemisch aus 40% Volumenanteil CO_2 , 18% Volumenanteil NH_3 und 42% Volumenanteil Luft verwendet. Die Vereinigung der drei Gaskomponenten erfolgt dabei vor Eintritt in die Sprühdüse. Der gesamte Gasstrom beträgt $2 \text{ m}^3/\text{h}$. Die verdünnten

Flüssigkeitströpfchen mit Tröpfchendurchmessern unter 0,5 mm zeigen eine weiße Ausfällung. Sie werden unmittelbar in einem Kühlbad aus flüssigem Stickstoff aufgefangen. Der Abstand zwischen Sprühdüse und Badoberfläche beträgt 200 mm. Das so eingefrorene Sprühprodukt wird wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben getrocknet und calciniert. Das feindisperse Oxidpulvergemisch weist eine Agglomeratgröße $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ und eine gute Sinterfähigkeit aus.

Beispiel 3

50 g Thoriumoxalat werden mit 550 g Ammoniumhydrogencarbonat und Ammoniaklösung in Lösung gebracht. Die Ammoniakmenge wird so bemessen, daß ein pH-Wert von 8,4 eingestellt wird. Die Gesamtlösungsmenge beträgt 3 l. Eine zweite Lösung wird bereitet durch Auflösen von 254 g Yttriumnitrat. Diese Lösung hat ebenfalls ein Volumen von 3 l. Mittels zweier Dosierpumpen werden beide Lösungen wie im 1. Ausführungsbeispiel beschrieben vereinigt und in ein Kühlbad aus flüssigem Stickstoff eingeleitet. Beim Eintritt in das Kühlbad zeigt sich noch keine Auffällung des unter diesen Bedingungen schwerlöslichen Yttriumkarbonates.

Die Trocknung erfolgt mit dem im 1. Ausführungsbeispiel angegebenen Parametern, die Calcination bei 800°C, 2 h an Luft. Dabei findet die Umwandlung des Trockenproduktes in das Oxid ohne ein Aufschmelzen des Pulvers statt als Zeichen dafür, daß im Trockenprodukt kein Yttriumnitrat mehr vorhanden ist.